

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275690

(P2002-275690A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース (参考)

C 2 5 D 13/06

C 2 5 D 13/06

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-77823 (P2001-77823)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 杉田 賢

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 矢和田 武史

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 平木 忠義

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗膜形成方法及び塗装物

(57) 【要約】

【課題】 外板膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) を増膜させることなく、内板膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) が確保できる均一塗装性を有し、さらに G A 材仕上がり性良好なカチオン電着塗料を見出すこと。

【解決手段】 1. カチオン電着塗装において、単位膜厚当たりの分極抵抗値 ( $a$ ) が  $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量 ( $b$ ) が  $50 \sim 150 \text{ mg/C}$  の範囲であるカチオン電着塗料を用い、実効電圧 ( $V$ )  $230 \text{ V}$  以下で塗装することを特徴とする塗膜形成方法。2. 1項に記載の塗膜形成方法により塗膜が形成された塗装物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カチオン電着塗装において、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)が $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量(b)が $50 \sim 150 \text{ mg/C}$ の範囲であるカチオン電着塗装を用い、実効電圧(V)  $230 \text{ V}$ 以下で塗装することを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の塗膜形成方法により、塗膜が形成された塗装物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、袋構造を有する被塗物の外板膜厚を抑制しつつ袋構造内部などの内板の塗膜形成性(つきまわり性)を向上(増膜)させ、優れた均一塗装性に関する塗膜形成方法である。

【0002】詳しくは、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)  $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量(b)  $50 \sim 150 \text{ mg/C}$ に調整したカチオン電着塗装を用い、実効電圧(V)  $230 \text{ V}$ 以下で塗装することを特徴とする電着塗膜形成方法、さら

## 【0003】

【従来の技術及びその課題】 カチオン電着塗装は、塗装作業性が優れ、形成した塗膜の防食性が良好なことから、これらの性能が要求される自動車ボディなどの導電性金属製品の下塗り塗料として広く使用されている。

【0004】しかし近年、衝突安全性向上の面から自動車ボディの強度アップのため、幾重にも補強部材が重なった構造は、電気が流れにくく電流密度が低下することから塗膜が析出し難く、未塗装となり防食性低下の原因となる。

【0005】このため袋構造内部の膜厚( $\mu\text{m}$ )を確保するために電着時の塗装電圧を上げて塗装されるが、反面自動車ボディの外板膜厚( $\mu\text{m}$ )が厚くなったり合金化溶融亜鉛メッキ鋼板(GA材)などの防錆鋼板においてピンホールが発生し易いなどの問題がある。

【0006】そこで、袋構造を有する被塗物の外板膜厚( $\mu\text{m}$ )を増膜させることなく、袋構造内部などの内板の塗膜形成性の向上、即ち、内板膜厚( $\mu\text{m}$ )/外板膜厚( $\mu\text{m}$ )の割合(%)が高い、良好なつきまわり性が強く求められている。

$$\text{分極抵抗値 } Y (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2) = \text{単位膜厚当たりの分極抵抗値 (a)} \times \text{乾燥膜厚 } X (\mu\text{m}) + Z$$

式(2)

図1に、回帰分析を適用して得られる分極抵抗値 $Y (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ の近似式のグラフを示す。単位電気量当たりの塗料析出量(b)とは、各電圧(例えば、 $50 \sim 300 \text{ V}$ )にて3分間塗装し、塗装時間内に流れた各電圧※

$$\text{乾燥重量 } Y (\text{mg}) = \text{単位電気量当たりの塗料析出量 (b)} \times \text{電気量 } X (\text{クーロン}) + Z$$

式(3)

その近似式の傾きにより、単位電気量当たりの塗料析出

## \* 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこれらの要望に応えるために鋭意研究を行なった結果、下記的手段により目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は

1. カチオン電着塗装において、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)が $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量(b)が $50 \sim 150 \text{ mg/C}$ の範囲であるカチオン電着塗装を用い、実効電圧 $230 \text{ V}$ 以下で塗装することを特徴とする塗膜形成方法、
2. 1項に記載の塗膜形成方法により塗膜が形成された塗装物、

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明は、カチオン電着塗装において、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)が $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量(b)が $50 \sim 150 \text{ mg/C}$ の範囲であるカチオン電着塗装を用い、実効電圧 $230 \text{ V}$ 以下で塗装する電着塗膜形成方法、及び塗装物に関する。単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)が $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量(b)が $50 \sim 150 \text{ mg/C}$ の範囲であることが必要であり、双方の条件を満足しない場合はGA材の塗装性となつきまわり性が両立しない。

【0010】塗料特徴の、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)とは、電着塗装(例えば、浴温 $28^\circ\text{C}$ 、極比A/C =  $1/2$ 、極間距離 $10 \text{ cm}$ の一定条件)において、各電圧(例えば、 $50 \sim 300 \text{ V}$ )にて3分間塗装し、3分後に流れた電流値(A)と、電圧(V)、塗装面積( $\text{cm}^2$ )により、式(1)で示される、分極抵抗値 $Y$ 、( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) = 電圧(V) × 塗装面積( $\text{cm}^2$ ) / (定電圧塗装3分後の電流値(A) × 1000)

式(1) から計算される。

【0011】次に、各電圧(V)で析出した乾燥膜厚 $X_v (\mu\text{m})$ と、各電圧(V)での分極抵抗値 $Y_v (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ の関係を、回帰分析を適用して得られる近似式の傾きから、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)が求められ、式(2)のように表される。

## \* 【0012】

※での電気量  $X_v$  (クーロン)、及び析出した乾燥重量  $Y_v$  (mg)の関係を回帰分析を適用して得られる式(3)で表される近似式から求められる。

## 【0013】

量(b)を求めることができる。図2に、回帰分析を適

用して得られる乾燥重量 $Y$  (mg) の近似式のグラフを示す。

【0014】ここで、単位膜厚当たりの分極抵抗値 (a) が  $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、好ましくは  $180 \sim 250 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$  の範囲、及び単位電気量当たりの塗料析出量 (b) を  $50 \sim 150 \text{ mg/C}$ 、好ましくは  $70 \sim 100 \text{ mg/C}$  の範囲のカチオン電着塗料において、電着塗装時の実効電圧が  $230 \text{ V}$  以下でGA材のピンホールを発生させることなく、つきまわり性を向上することができる。即ち、袋構造内部の塗膜形成性が向上した。つきまわり性は、図3、図4に挙げたような「4枚ボックスつきまわり性」にて評価した。また、この単位膜厚当たりの分極抵抗値 (a) が  $300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$  を超える場合には、所定の膜厚を得にくく、塗膜の仕上がりが性低下やGA材にてピンホールが発生し易い。また、 $120 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$  未満の場合には、つきまわり性に対する効果が十分でなく、外板膜厚と内板膜厚の膜厚差が大きくなる。

【0015】単位膜厚当たりの分極抵抗値 (a) を  $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$  に調整するには、カチオン電着塗料中の顔料濃度を調整する方法、さらにはカチオン性の基体樹脂の分子量をアップ、可塑剤量を低減する方法、硬化樹脂の分子量をアップする方法、カチオン電着塗料中の有機溶剤量を減少する方法などがあり、これら方法の一種、又はこれらを組み合わせた方法により達成される。

【0016】また、単位電気量当たりの塗料析出量 (b) が  $50 \sim 150 \text{ mg/C}$  の範囲にあると、袋構造内部のように電気の流れにくい箇所であっても、少ない電気量で多くのカチオン電着塗料を析出させることができるため、袋構造内部の膜厚をさらに向上 (増膜) させることができ、GA材の塗装性も良好である。

【0017】この単位電気量当たりの塗料析出量 (b) が  $150 \text{ mg/C}$  を超える場合には、カチオン電着塗料析出量が多く成り過ぎ外板面の膜厚増加を招き、また  $50 \text{ mg/C}$  未満の場合には内板面の膜厚低下が発生して、つきまわり性に対する効果が十分でなく、さらにGA材にてピンホールが発生する。

【0018】次に、カチオン電着塗料の調整であるが、単位電気量当たりの塗料析出量 (b) が  $50 \sim 150 \text{ mg/C}$  の範囲にするには、上記電着塗料に使用する基体樹脂のアミン価を45以下として中和価を  $6 \sim 15 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは  $7 \sim 11 \text{ mg KOH/g}$  とする方法が有効である。

【0019】基体樹脂アミン価の調整には基体樹脂の平均分子量を高くする方法、基体樹脂への付加アミン量を減量する方法などがあり、これら方法の一種、又はこれらを組み合わせた調整により達成される。

【0020】上記手法により基体樹脂のアミン価を45以下とすることにより、少ない酸量で高い中和当量のエ

マルションを作成することができ、塗膜の析出開始に必要な電気量を小さく (塗料の析出開始が速く) することができる。

【0021】基体樹脂アミン価が45を超える樹脂においては、エマルジョン化の作成に必要な酸量が多くなり、塗膜の析出開始に必要な電気量を小さくする効果が十分でなく、またその樹脂 (アミン価が45を超える樹脂) を少ない酸量でエマルジョン化した場合にはエマルジョンの貯蔵安定性の低下などの不具合を生じる。

【0022】ここで、本文中に用いられている実効電圧とは、実際に被塗物にかかる電圧のことで、図5に示す方法にて測定する。(詳細内容については、特開平1-156498号公報参照)

以上、カチオン電着塗料の塗装において、単位膜厚当たりの分極抵抗値 (a) が  $120 \sim 300 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量 (b) が  $50 \sim 150 \text{ mg/C}$  であるカチオン電着塗料を用いて、実効電圧が  $230 \text{ V}$  以下で塗膜を形成することにより、GA材においてピンホールの発生がない条件で、袋構造内部を有する被塗物の外板面の膜厚を抑制しつつ、袋構造内部の塗膜形成性 (つきまわり性) を向上 (増膜) できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0023】本発明において使用するカチオン電着塗料としては、上記の特性を満足するものであれば従来からのカチオン電着塗料を適用でき、例えば、水酸基及びカチオン性基を有する基体樹脂、硬化剤、着色顔料、防錆顔料、体質顔料、中和剤、有機溶剤などを脱イオン水などの水に混合分散せしめてなる水性塗料が使用できる。

【0024】基体樹脂は、水酸基及びカチオン性基を有する樹脂であり、この水酸基は硬化剤との架橋反応に関与し、カチオン性基は安定な水分散液を形成させるためのものであって、例えば、(イ) ポリエポキシ樹脂とカチオン化剤との反応生成物、(ロ) ポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合物 (米国特許第2450940号明細書参照) を酸でプロトン化したもの、(ハ) ポリイソシアネート化合物及びポリオールとモノ又はポリアミンとの重付加物を酸でプロトン化したもの、(ニ) 水酸基及びアミノ基含有アクリル系、またはビニル系モノマーの共重合体を酸でプロトン化したもの (特昭45-12395号公報、特昭45-12396号公報参照)、(ホ) ポリカルボン酸樹脂とアルキレンイミンとの付加物を酸でプロトン化したもの (米国特許第3403088号明細書参照) などがあげられる。

【0025】これらのうち、(イ) に包含される、ポリフェノール化合物とエピクロロヒドリンとから得られるポリエポキシ樹脂のエポキシ基にカチオン化剤を反応せしめて得られる生成物は塗膜の防食性がすぐれているので好ましい。

【0026】(イ) のポリエポキシ樹脂は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、200~400

0. 好ましくは800~3000の数平均分子量を有するものが適しており、このものは、例えば、ポリフェノール化合物をエピクロヒドリンとの反応によって得られるポリフェノール化合物のポリグリシジルエーテルが包含される。

【0027】ここで使用できるポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシブチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。(イ)のポリエポキシ樹脂は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと部分的に反応させたものや、ε-カプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものも包含される。

【0028】水酸基及びカチオン性基を有する基体樹脂は、例えば、これらのポリエポキシ樹脂のエポキシ基の殆どもしくはすべてにカチオン化剤を反応することにより得られる。

【0029】カチオン化剤として、例えば、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、ポリアミンなどのアミン化合物があげられ、これらエポキシ基と反応させて、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基などのカチオン性基を導入してカチオン化樹脂とする。具体的には、第1級アミン化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、n-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン等の第1級アミン化合物；第2級アミン化合物としては、例えばジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジn-プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等の第2級アミン化合物；トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等の第3級アミン化合物；ポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等のポリアミンをあげることができ

る。

【0030】これらのアミン化合物以外に、アンモニア、ヒドロシアン、ヒドラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、N-ヒドロキシエチルイミダゾリン等の塩基性化合物をカチオン化剤として用いて形成される塩基性基を、酸でプロトン化してカチオン性基としてもよい。用い得る酸としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸などの水溶性有機カルボン酸が好ましい。

【0031】これらのカチオン性樹脂の水酸基としては、例えば、上記カチオン化剤中のアルカノールアミンの反応、エポキシ樹脂中に導入されることがあるカプロラクTONの開環物およびポリオールの反応などにより導入される第1級水酸基；エポキシ樹脂中の2級水酸基などがあげられ、このうち、アルカノールアミンとの反応により導入される第1級水酸基は、硬化剤との架橋反応性がすぐれているので好ましい。

【0032】水酸基及びカチオン性基を有する基体樹脂における水酸基の含有量は、水酸基当量で20~5000、特に100~1000mg KOH/gが好ましく、特に第1級水酸基当量は200~1000mg KOH/gが好ましい。

【0033】また、カチオン性基の含有量は、基体樹脂を水中に安定に分散しうる必要な最低限以上が好ましく、KOH (mg/g 固形分) (アミン価) 換算で45KOH (mg/g 固形分) 以下に、特に10~40KOH (mg/g 固形分) の範囲にあることが好ましい。基体樹脂は遊離のエポキシ基は原則として含んでいない。これらの基体樹脂中のカチオン性基を酢酸、ギ酸、乳酸、りん酸などの酸性化合物で中和してから、水に分散混合することが好ましく、その水分散液のpHは3~9、特に5~7の範囲が適している。

【0034】硬化剤として、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基のすべてを揮発性の活性水素化合物(ブロック化剤)で反応し封鎖してなるブロック化ポリイソシアネート化合物が特に好適であり、このものは常温では不活性であり、所定温度以上に加熱するとこのブロック化剤が解離して元のイソシアネート基が再生して、基体樹脂との架橋反応に関与する。

【0035】ポリイソシアネート化合物は1分子中に遊離のイソシアネート基2個以上有する化合物であり、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、シクロペンタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；こ

これらのポリイソシアネート化合物のウレタン化付加物、ビュレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物；等があげられる。

【0036】ブロック剤としては、例えば、フェノール系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、メルカプタン系ブロック剤、酸アミド系ブロック剤、イミド系ブロック剤、アミン系ブロック剤、イミダゾール系ブロック剤、尿素系ブロック剤、カルバミン酸系ブロック剤、イミン系ブロック剤、オキシム系ブロック剤、亜硫酸系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤などが挙げられる。

【0037】ブロック化ポリイソシアネート化合物は、これらのポリイソシアネート化合物と活性水素化合物（ブロック剤）とを既知の方法により反応せしめることにより得られ、実質的に遊離のイソシアネート基は存在しない。基体樹脂と硬化剤との構成比率は、両成分の合計固形分重量に基づいて、前者は40～90重量%、特に50～80重量%、後者は60～10重量%、特に50～20重量%が好ましい。

【0038】有機溶剤としては、炭化水素系（例えば、キシレン、トルエン）、アルコール系（例えば、メトアルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール）、エーテル系（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル）、ケトン系（例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、アセチルアセトン）、エステル系（例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）やこれらの混合物が挙げられる。本発明の電着特性を得るには、これらの有機溶剤の添加量がカチオン電着塗料に対して約1重量%以下の範囲が好ましい。

【0039】着色顔料、防錆顔料、及び体質顔料としては、カチオン電着塗料に使用されている顔料であれば特に制限なく使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；リンモリブデン酸アルミニウム、トリポリリン酸アルミニウム等の防錆顔料；クレー、マイカ、バリタ、炭酸カルシウム、シリカなどの体質顔料があげられる。これらの顔料類の配合量は、基体樹脂と硬化剤との固形分合計100重量部あたり、1～100重量部、特に10～50重量部の範囲内が好ましい。

【0040】カチオン電着塗料は、これらの基体樹脂、硬化剤、有機溶剤、及び顔料を含有し、さらに基体樹脂中のカチオン性基を酢酸、ギ酸、乳酸、りん酸などの酸

性化合物で中和してから、水に分散混合することによって調製することができ、その水分散液のpHは3～9、特に5～7の範囲が好ましく、樹脂固形分濃度は5～30重量%が適している。カチオン電着塗料には、上記した成分に加えて、さらに必要に応じて硬化触媒、沈降防止剤などを適宜配合することができる。

【0041】このうち、硬化触媒は、基体樹脂と硬化剤との架橋反応を促進するために有効であり、例えば、錫オクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジベンゾエート、乳酸ビスマス、水酸化ビスマス、オクチル酸亜鉛、ギ酸亜鉛などがあげられ、その配合量は、基体樹脂と硬化剤との固形分合計100重量部あたり、0.1～10重量部の範囲内が適している。

【0042】カチオン電着塗料は、上記の顔料の分散ペーストを予め製造しておき、これを基体樹脂及び硬化剤などと混合分散して顔料分散ペーストを製造することが好ましい。

【0043】顔料分散ペーストは、上記した着色顔料、防錆顔料及び体質顔料などをあらかじめ微細粒子に分散したものであって、例えば、顔料分散用樹脂、中和剤及び顔料類、さらに必要に応じてビスマス化合物を配合し、ボールミル、サンドミル、ペブルミルなどの分散混合機中で分散処理して顔料分散ペーストを調製することにより行なうことができる。

【0044】中和剤として酢酸、ギ酸、乳酸などの有機酸が使用できる。顔料分散用樹脂としては既知のものが使用でき、例えば水酸基及びカチオン性基を有する基体樹脂や界面活性剤などが使用でき、さらに、3級アミン型、4級アンモニウム塩型、3級スルホニウム塩型などの樹脂が分散用樹脂として使用できる。界面活性剤としては例えばHLBが3～18、好ましくは5～15の範囲内にあるアセチレングリコール系、ポリエチレングリコール系、多価アルコール系などのノニオン系界面活性剤があげられる。分散剤の使用量は、顔料100重量部あたり、1～150重量部、特に10～100重量部の範囲内が好適である。顔料分散ペーストの固形分含有率は20～80重量%、特に30～60重量%が適している。

【0045】カチオン電着塗料は、上記の顔料分散ペーストを予め製造しておき、これを基体樹脂及び硬化剤などを分散して得られるエマルジョンと混合して製造することが好ましく、塗装時におけるカチオン電着塗料の固形分含有率は5～30重量%の範囲が適している。

【0046】

【発明の効果】 カチオン電着塗装において、単位膜厚当たりの分極抵抗値（ $a$ ）が120～300k $\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、及び単位電気量当たりの塗料析出量（ $b$ ）が50～150mg/Cである塗料特性を有するカチオン電着塗料を用いて、実効電圧（V）が230V以下で塗膜を形成することにより、GA材においてピンホールの発生がなく、袋構造内部を有する被塗物の外板膜厚（ $\mu\text{m}$ ）を抑

制して袋構造内部の膜厚(μm)を向上させる塗膜形成性(つきまわり性の向上)を見出した。

【0047】詳しくは、上記つきまわり性において、内板膜厚(μm)/外板膜厚(μm)の膜厚割合(%)が71~98%という優れた均一塗装性を有する塗装物が得ることができる。

【0048】

【実施例】 以下に、本発明に関する実施例、及び比較例について説明をする。「部」及び「%」はいずれも「重量部」、「重量%」を基準にしており、また、本発

明はこれらの実施例のみに制限されるものではない。

【0049】エマルジョンAの製造例

ピーク分子量：7000、アミン価：45、樹脂固形分含有率80%のアミン付加ポリカプロラクトン変性エポキシ樹脂を作製した。次に、上記樹脂固形分含有率80%のアミン付加可変性エポキシ樹脂87.5部(樹脂固形分で70部)、架橋剤として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのエチレングリコールモノブチルエーテルブロック化物33.3部(樹脂固形分で30部)、10%酢酸水溶液11.2部(中和価10.5)を配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水162部を強く攪拌しながら約15分間を要して滴下して固形分含有率34.0%のエマルジョンAを得た。

【0050】エマルジョンA-1の製造例

上記エマルジョンAの製造例において、脱ソルベント(注1)によりカチオン電着塗料に希釈した場合の溶剤量が0.8重量%になるようにエマルジョンAから溶剤を除いて、減少した溶剤分は脱イオン水で補給して固形分含有率34.0%のエマルジョンA-1を得た。

(注1) 脱ソルベント：エマルジョンを30~40℃において減圧し(-760mmHg)、エマルジョンを用いてカチオン電着塗料を希釈した時の溶剤量が所望の量になるように、該エマルジョン中から溶剤を取り除いた。なお溶剤量の測定は、ガスクロマトグラフィを用いた。

【0051】エマルジョンA-2の製造例

上記、エマルジョンAの製造例において、10%酢酸水溶液11.2部(中和価10.5)から11.8部(中和価11)に変更する以外は、同様の配合、操作を行い、脱ソルベントによりカチオン電着塗料として希釈した場合の溶剤量が0.8重量%になるように溶剤を除き、減少した溶剤分は脱イオン水で補給して固形分含有率34.0%のエマルジョンA-2を得た。

【0052】エマルジョンA-3の製造例

上記エマルジョンAの製造例において、カチオン電着塗料に希釈した場合の溶剤量が2.0重量%になるように脱ソルベントにより溶剤を除き、減少した溶剤分は脱イオン水で補給して、固形分含有率34.0%のカチオン電着塗料用のエマルジョンA-3を得た。

【0053】エマルジョンのBの製造例

ピーク分子量：8400、アミン価38、樹脂固形分含有率80%のアミン付加ポリカプロラクトン変性エポキシ樹脂を作製した。次に上記樹脂固形分含有率80%のアミン付加可変性エポキシ樹脂87.5部(樹脂固形分で70部)、架橋剤として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのエチレングリコールモノブチルエーテルブロック化物33.3部(樹脂固形分で30部)、10%酢酸水溶液11.8部を配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水162部を強く攪拌しながら約15分間を要して滴下し、脱ソルベントによりカチオン電着塗料に希釈した場合の溶剤量が0.8重量%になるよう溶剤を除き、減少した溶剤分は脱イオン水で補給して、固形分含有率34.0%のエマルジョンBを得た。

【0054】エマルジョンCの製造例

上記、エマルジョンBの製造例において、10%酢酸水溶液11.8部(中和価11)から10.7部(中和価10)に、脱イオン水162部から163部に変更する以外は、同様の配合、操作にて脱ソルベントによりカチオン電着塗料として希釈した場合の溶剤量が0.8重量%になるように溶剤を除き、減少した溶剤分は脱イオン水で補給して固形分含有率34.0%のエマルジョンCを得た。

【0055】エマルジョンDの製造例

ピーク分子量：7000、アミン価：53、樹脂固形分含有率80%のアミン付加ポリカプロラクトン変性エポキシ樹脂を作製した。次に、上記樹脂固形分含有率80%のアミン付加可変性エポキシ樹脂87.5部(樹脂固形分で70部)、架橋剤として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのエチレングリコールモノブチルエーテルブロック化物33.3部(樹脂固形分で30部)、10%酢酸水溶液15部(中和価14)を配合し、均一に攪拌した後、脱イオン水158部を強く攪拌しながら約15分間を要して滴下し、脱ソルベントによりカチオン電着塗料として希釈した場合の溶剤量が0.8重量%になるように溶剤を除き、減少した溶剤分は脱イオン水で補給して、固形分含有率34.0%のエマルジョンDを得た。

【0056】顔料分散ベーストの製造例

エポキシ系3級アミン型分散用樹脂(注2)5.63部(固形分3.1部)、酸化チタン14.5部、精製クレ-7.0部、有機錫1.0部、カーボンブラック0.46部、10%酢酸水溶液(中和剤)3.37部、脱イオン水15.44部を加え、ボールミルにて20時間分散したあと取出し、55%顔料分散ベーストを得た。

(注2) エポキシ系3級アミン型分散用樹脂：フラスコに、エチレングリコールモノブチルエーテル398部、「E HPE-3150」(ダイセル化学株式会社製、商品名、エポキシ当量180の脂環式エポキシ樹脂)900部、アミン化合物(注3)371部、エポキシアミン生成物(注4)1651部を仕込み、攪拌しながら徐々に加熱し、150℃で反応させ、エポキシ当量が0になったことを確認して溶剤で希

釈し、固形分55重量%のエポキシ系3級アミン型分散用樹脂を得た。

(注3) アミン化合物：反応容器に、ステアリン酸285部、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン104部及びトルエン80部を仕込み、混合攪拌しながら徐々に加熱し、必要に応じてトルエンを除去しながら反応水18部を分離除去した後、残存するトルエンを減圧除去することによりアミン化合物を得た。アミン価は150、凝固点76℃であった。

(注4) エポキシアミン生成物：フラスコに、ジエタノールアミン105部、エポキシ当量190のビスフェノールAジグリシジルエーテル760部、ビスフェノールA 456部及びエチレングリコールブチルエーテル330部を配合し、150℃でエポキシ基残存量が0になるまで反応させることにより得られるエポキシアミン生成物。固形分含有率80%。

【0057】实施例1

\* カチオン電着用のエマルジョンA-1 297部(固形分100.98部)に、上記製造例で得た55%顔料分散ペーストを73.7部(固形分40.53部)、脱イオン水334.9部を加え、塗料中の溶剤量0.8%、固形分20%のカチオン電着塗料No. 1を得た。この塗料を用いて電着塗装した結果、単位膜厚当たりの分極抵抗値(a)は $204.1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2 / \mu\text{m}$ 、単位電気量当たりの塗料析出量(b)が $72.8 \text{ mg/C}$ であった。

【0058】実施例2～4、比較例1～4

上記実施例 1 と同様の操作にて、カチオン電着塗料 N o. 2 ~ N o. 7 を得、該カチオン電着塗料を電着塗装して塗料特性、つきまわり性等を評価した。その配合内容、及び試験結果を表 1 に示す。

[ 0 0 5 9 ]

【表 1】

\*

表1 塗料配合および試験結果

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
塗料 配合	カチオン電着塗料	A-1	A-2	B	C	A-3	A-3	B	D
	34% エマルション 部	294.1	294.1	294.1	294.1	294.1	294.1	294.1	294.1
	(固形分)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
	55% 顔料分散ペースト 部	73.7	64.9	73.7	73.7	61.5	61.5	92.4	64.9
	(固形分)	(40.53)	(35.7)	(40.53)	(40.53)	(33.8)	(33.8)	(50.84)	(35.7)
塗料 特性	脱イオン水 (部)	334.9	319.5	334.9	334.9	313.4	313.4	367.7	319.5
	20%カチオン電着塗料	702.65	678.5	702.65	702.65	669	669	754.2	678.5
	(固形分)	(140.53)	(135.7)	(140.53)	(140.53)	(133.8)	(133.8)	(150.84)	(135.7)
	基体樹脂のアミン値	46	46	39	39	46	46	39	53
	エマルションの中和価	105	11	11	10	11	11	11	14
塗料 特性	塗料中の顔料量 (%)	24	22	24	24	21	21	28	22
	塗料中の溶剤量 (%)	0.8	0.8	0.8	0.8	2.0	2.0	0.8	0.8
	実効電圧 (V)	210	210	210	210	210	250	210	210
	単位膜厚当たりの分極抵抗 ( $\Omega \cdot cm^2 / \mu m$ )	204.1	182.2	237	237	61.9	61.9	305	180.3
	単位電気量当たりの塗料析出量 (b) ( $mg / C$ )	83.7	72.8	72.8	91.2	76.0	76.0	76.0	40.0
塗料 評価	つきまわり性 (注5) G/A (%)	90	83	95	98	55	70	80	35
	GA材仕上がり性 (注6)	○	○	○	○	○	x	△	○
	塗面の仕上がりに性 (注7)	○	○	○	○	○	○	△	○

【0060】(注5)つきまわり性：4枚ボックス法により評価した。すなわち図3に示すように、4枚のりん酸亜鉛処理してなるSPC冷延鋼板(0.8mm×70mm×150mm)を、立てた状態で間隔20mmで平行に配置し、両側面下部および底部を布粘着テープなどの絶縁体で密閉したボックスを用いる。なお、GH面の鋼板以外の鋼板AB面～EFには下部に8mmφの穴が設けられている。このボックスを、図4に示すようにカチオン電着塗料を入れた容器内に浸漬し、各穴からのみ希釈塗料がボックスに侵入するようにする。その状態で、各鋼板を電氣的に接続し、最も近い鋼板との距離が150mmとなるように対極を配置した。各鋼板AB面～GH面をカソード、対極をアノードとして電圧を印可して鋼板にカチオン電着塗装を実施した。この時の電着塗装設定温度は28℃に調整した。塗装後の各鋼板は、水洗した後160℃で20分間焼き付けし、空冷の後、対極に最も近いAB面鋼板に形成された塗膜の膜厚と、対極から最も遠いGH面鋼板に形成された膜厚、および下式によりつきまわり性を評価した。

つきまわり性G/A (%) = (膜厚 (G面) / 膜厚 (A 50

$$\text{面}) \times 100$$

この値が大きいほどつきまわり性（均一膜厚性）が良いと評価できる。

【0061】(注6) GA材仕上がり性：亜鉛メッキ鋼板（GA材）のリン酸亜鉛処理鋼板（0.8mm×70mm×150mm）を、つきまわり性試験と同じ塗装電圧で電着塗装を実施した。塗装後の各鋼板は、水洗した後160℃で20分間焼き付けし、空冷の後、塗膜外観を以下の判定基準で目視判定した

○：ビンホールの発生がなく良好である

△：塗面の範囲に1～10個未満のピンホールが認められる

×：塗面の範囲内に10個以上のピンホールが認められる。

【0062】（注7）塗面の仕上がり性：上記、つきまわり性の評価に使用したものと同一リン酸亜鉛処理鋼板（0.8mm×70mm×150mm）を、つきまわり性試験と同じ塗装電圧で電着塗装を実施した。塗装後の各鋼板は、水洗した後160℃で20分間焼き付けし、空冷の後、塗膜外観を以下の判定基準で目視判定した



○：平滑性に優れ、良好である

△：塗面に多少のラウンド感が認められる

×：塗面に顕著なラウンド感が認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 回帰分析を適用して得られる分極抵抗値 $Y$  ( $k\Omega \cdot cm^2$ ) の近似式のグラフである。

【図2】 回帰分析を適用して得られる塗料析出量 $Y$  (mg) の近似式のグラフである。

【図3】 つきまわり性の評価治具である。

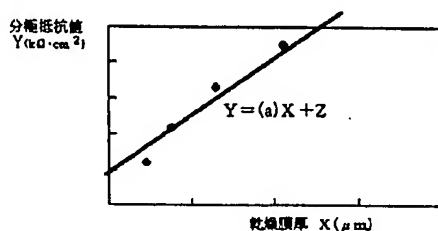
【図4】 つきまわり性の評価方法を示す説明図である。

\*【図5】 実効電圧を測定する場合の配線図である。

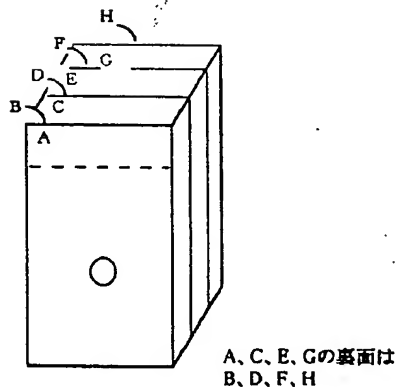
【符号の説明】

1. カチオン電着塗料である。
2. マグネティックスターラーにより攪拌する。
3. つきまわり性の評価治具である。
4. デジタルオシロスコープ
5. 被塗物（自動車ボディなど）
6. ダミー板（被塗物との電圧値を測定する端子）
7. 絶縁物
8. カチオン電着浴
9. 電極（極板）

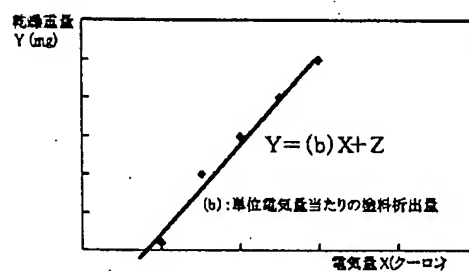
【図1】



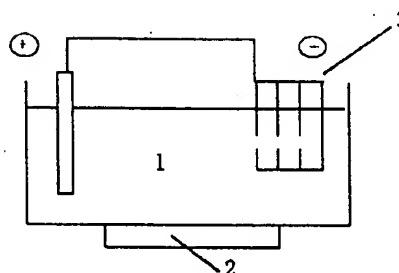
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

